

## **Process for the manufacture of epichlorohydrin.**

Publication number: EP0561441

**Publication date:** 1993-09-22

**Inventor:** GRUNCHARD FRANS (BE)

**Applicant:** SOLVAY (BE)

**Classification:**

**- international:** C07D301/06; C07C29/66; C07C29/86; C07D301/26;  
C07D301/32; C07D303/08; C07C29/00; C07D301/00;  
C07D303/00; (IPC1-7): C07C29/76; C07C29/86;  
C07C31/36; C07D301/02; C07D301/24; C07D301/26;  
C07D301/32

- European: C07C29/66; C07C29/86; C07D301/26

**Application number:** EP19930200566 19930301

Priority number(s): BE19920000259 19920317

**Also published as:**



US5344945 (A)  
JP6009589 (A)  
BE1005719 (A)  
EP0561441 (B)

### Cited documents:



EP0359331  
JP50028408B  
SU789479

### Report a data error he

## Abstract of EP0561441

Process for the production of epichlorohydrin in which the chloroaliphatic impurities formed during the hypochlorination of allyl chloride to dichloropropanols are removed from the crude aqueous dichloropropanol solution before dehydrochlorination, by extraction with a recycled organic solvent which is rich in 1,2,3-trichloropropane.

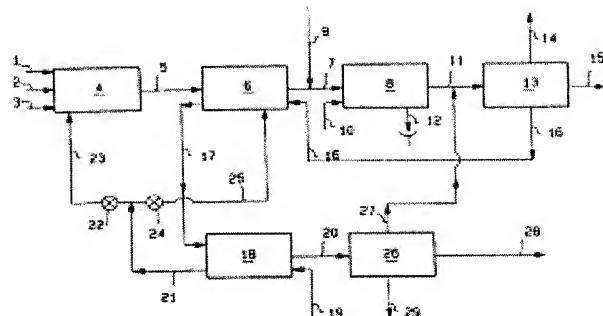
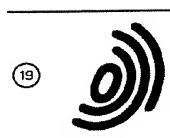


FIG. 1

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 561 441 A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

㉑ Numéro de dépôt: **93200566.3**

㉓ Int. Cl.5: **C07C 29/76, C07C 29/86,  
C07C 31/36, C07D 301/02,  
C07D 301/24, C07D 301/26,  
C07D 301/32**

㉒ Date de dépôt: **01.03.93**

㉔ Priorité: **17.03.92 BE 9200259**

㉕ Demandeur: **SOLVAY (Société Anonyme)  
Rue du Prince Albert, 33  
B-1050 Bruxelles(BE)**

㉖ Date de publication de la demande:  
**22.09.93 Bulletin 93/38**

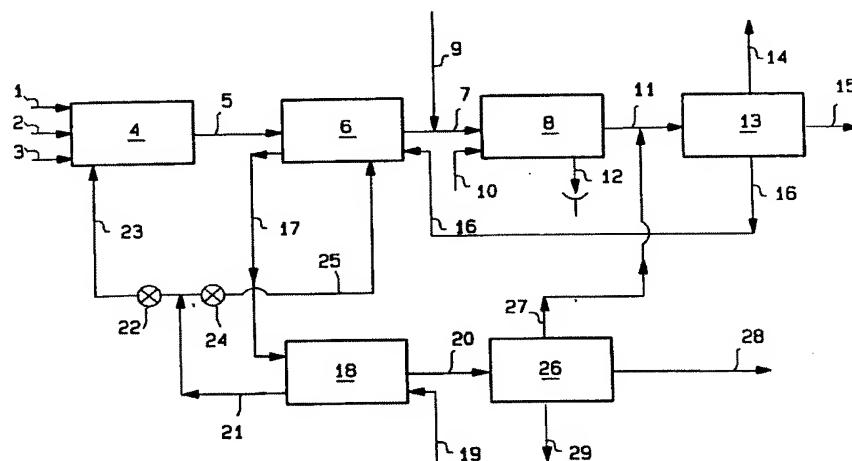
㉗ Inventeur: **Grunchard, Frans  
Hollandstraat, 23  
B-3090 Overijse(BE)**

㉘ Etats contractants désignés:  
**DE FR NL**

㉙ Mandataire: **Marckx, Frieda et al  
Solvay Département de la Propriété  
Industrielle Rue de Ransbeek, 310  
B-1120 Bruxelles (BE)**

### ㉚ Procédé de production d'épichlorhydrine.

㉛ Procédé de production d'épichlorhydrine dans lequel les impuretés chloroaliphatiques formées à l'hypochloritation du chlorure d'allyle en dichloropropanols sont éliminées de la solution aqueuse brute de dichloropropanols avant déshydrochloration, par extraction avec un solvant organique recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane.



**FIG. 1**

La présente invention se rapporte à un procédé de production d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanols, eux-mêmes obtenus par hypochloration du chlorure d'allyle et, plus particulièrement, à un procédé amélioré dont les effluents aqueux sont appauvris en impuretés organiques chlorées.

Il est bien connu de préparer l'épichlorhydrine par déshydrochloration, à l'aide d'un composé basique, d'une solution aqueuse de dichloropropanols, laquelle est obtenue en faisant réagir, dans une zone réactionnelle appropriée, du chlorure d'allyle, de l'eau et du chlore.

Au cours de la réaction d'hypochloration du chlorure d'allyle en dichloropropanols se forment généralement de nombreux sous-produits non désirés. Il est possible d'améliorer la sélectivité de la réaction d'hypochloration en effectuant la réaction en milieu aqueux très dilué. Cette pratique communément utilisée, provoque cependant, à l'étape ultérieure de déshydrochloration des dichloropropanols en épichlorhydrine, la formation de volumes importants d'effluents aqueux contenant des impuretés organiques à l'état fortement dilué, dont l'épuration requiert des traitements coûteux. Ces impuretés organiques sont constituées entre autres de produits organiques chlorés lourds, difficiles à éliminer et ayant comme précurseurs les sous-produits de la réaction d'hypochloration. Une diminution de la quantité des impuretés organiques chlorées présentes dans les effluents aqueux permettrait de réaliser d'importantes économies.

La demande de brevet EP-A-0359331 de Shell divulgue un procédé pour réduire la teneur en chloroalcanes et éthers chloroaliphatiques d'une solution aqueuse de dichloropropanols, par mise en contact de cette solution avec du tétrachlorométhane. Après séparation de la phase aqueuse, le solvant chargé en impuretés est lavé à l'eau pour en retirer les dichloropropanols également extraits, puis régénéré par distillation et recyclé à l'étape d'extraction. Ce procédé connu présente l'inconvénient de comporter obligatoirement une étape de régénération du solvant mis en oeuvre, entraînant un accroissement de la consommation énergétique. En outre, une certaine fraction du solvant est inévitablement perdue à différentes étapes du procédé, impliquant dès lors l'addition régulière de solvant frais afin de conserver un rapport volumique suffisant entre le solvant d'extraction et la solution aqueuse brute de dichloropropanols à traiter. Ce procédé implique en outre la mise en oeuvre d'un produit extérieur au procédé et il nécessite des étapes supplémentaires de reconversion de l'épichlorhydrine en dichloropropanols.

Dans le brevet US-A-2,873,298 de Shell, la majeure partie du produit aqueux d'hypochloration du chlorure d'allyle en dichloropropanols est envoyée avec un léger excès d'hydroxyde de sodium dans une colonne d'entraînement à la vapeur. La solution brute d'épichlorhydrine obtenue par déshydrochloration, qui contient du trichloropropane et des impuretés organiques non identifiées, est diluée avec le solde de la solution aqueuse de dichloropropanols. Cette solution diluée est soumise à une décantation. La phase organique qui contient la majeure partie du trichloropropane et des impuretés organiques non identifiées, ainsi que des quantités appréciables d'épichlorhydrine et de dichloropropanols est soumise à une étape de conversion de l'épichlorhydrine en monochlorhydrine ou à une étape de distillation de l'épichlorhydrine. Ces étapes sont suivies de la récupération des mono- et/ou dichloropropanols par extraction à l'eau et les phases organiques résiduelles contenant alors principalement le trichloropropane et les impuretés organiques non identifiées sont écartées. Ce procédé n'améliore pas la qualité des effluents aqueux de l'étape de déshydrochloration des dichloropropanols en épichlorhydrine.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus de préparation d'épichlorhydrine en fournissant un procédé de préparation d'épichlorhydrine au départ de chlorure d'allyle, via les dichloropropanols, comportant une étape d'épuration de la solution aqueuse brute de dichloropropanols par extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant d'extraction nettement plus efficace que le tétrachlorométhane. Les rendements sont très bons, le procédé est simple à réaliser et il permet de réduire les consommations d'énergie. Les effluents aqueux directs du procédé contiennent très peu d'impuretés organiques chlorées, ce qui permet d'éviter certaines étapes ultérieures trop complexes ou trop consommatrices d'énergie pour les épurer avant de les rejeter. La pureté de l'épichlorhydrine obtenue est très bien adaptée aux usages ultérieurs du produit sans que des étapes supplémentaires coûteuses et consommatrices d'énergie soient nécessaires. En outre, les impuretés organiques chlorées sont concentrées et peuvent dès lors être traitées de façon économique, soit en vue de leur valorisation ultérieure, soit en vue de leur élimination.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de production d'épichlorhydrine au départ de chlorure d'allyle, comportant une étape d'hypochloration du chlorure d'allyle pour former une solution aqueuse brute de dichloropropanols, une étape d'épuration de la solution aqueuse brute de dichloropropanols en impuretés organiques chlorées pour former une solution aqueuse épurée de dichloropropanols, et une étape d'hydrolyse des dichloropropanols, caractérisé en ce que l'épuration de la solution aqueuse brute de dichloropropanols est réalisée par extraction au moyen d'un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane.

Les impuretés organiques chlorées présentes dans la solution aqueuse brute de dichloropropanols obtenue par hypochloration du chlorure d'allyle en dichloropropanols comprennent essentiellement, d'une

part, des alcanes chlorés, dont principalement le 1,2,3-trichloropropane et, d'autre part, d'autres impuretés appelées ci-après impuretés chloroaliphatisques qui comprennent principalement des éthers chloroaliphatisques tels que notamment des polychlorodipropyléthers, des polychlorohexylpropyléthers, et des polychlorononylpropyléthers et des alcools chloroaliphatisques tels que notamment des polychlorohexanols ou -diols et 5 des polychlorononanol.

Par solvant organique riche en 1,2,3-trichloropropane, on entend, aux fins de la présente invention, un solvant comprenant au moins environ 30 % en poids de 1,2,3-trichloropropane. De préférence, ce solvant organique recyclé comprend au moins environ 50 % en poids de 1,2,3-trichloropropane. Bien que le procédé selon l'invention peut utiliser un solvant organique recyclé constitué uniquement de 1,2,3-trichloropropane, en pratique, on utilise comme solvant organique d'extraction recyclé, un mélange de produits pouvant comprendre jusqu'à environ 95 % de 1,2,3-trichloropropane, le solde étant constitué par divers composés classiquement mis en oeuvre ou formés lors de la synthèse d'épichlorhydrine au départ de chlorure d'allyle. La nature des composés autres que le 1,2,3-trichloropropane présents dans le solvant organique recyclé et leur teneur dépendent du mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention. En 10 règle générale, ces composés sont principalement des dichloropropanols. Le solvant organique recyclé peut comprendre de 0,5 à 60 % en poids de dichloropropanols.

Le solvant organique recyclé peut aussi éventuellement comprendre de légères quantités d'épichlorhydrine, par exemple, de 0,1 à 5 % en poids et de faibles quantités d'impuretés chloroaliphatisques, par exemple de 0,1 à 5 % en poids.

20 Le procédé selon l'invention apparaît particulièrement avantageux. En effet, la majorité des impuretés chloroaliphatisques présentes dans la solution aqueuse brute de dichloropropanols sont nettement plus solubles dans le 1,2,3-trichloropropane que dans les solvants d'extraction utilisés dans les procédés connus, tels que le tétrachlorométhane. Le 1,2,3-trichloropropane s'avère dès lors être un solvant particulièrement efficace pour extraire les impuretés chloroaliphatisques telles que les éthers et alcools chloroaliphatisques présents dans la solution aqueuse brute de dichloropropanols. La mise en contact de la solution aqueuse brute de dichloropropanols avec un solvant organique recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane, conduit, après extraction, à une solution aqueuse épurée de dichloropropanols, fortement appauvrie en 25 impuretés chloroaliphatisques, particulièrement en éthers et alcools chloroaliphatisques.

Par rapport au procédé connu mettant en oeuvre un solvant d'extraction tel que le tétrachlorométhane, 30 la solution aqueuse épurée de dichloropropanols obtenue dans le procédé selon l'invention renferme des quantités plus importantes de 1,2,3-trichloropropane. De manière surprenante, la présence de ces quantités de 1,2,3-trichloropropane n'affecte pratiquement pas, à l'étape ultérieure de déshydrochloration des dichloropropanols, la teneur en impuretés organiques chlorées des effluents aqueux, lesquels sont donc globalement fortement épurés en impuretés organiques chlorées générées à l'étape d'hypochloration du 35 chlorure d'allyle.

Du 1,2,3-trichloropropane étant habituellement produit en quantités non négligeables lors de l'hypochloration du chlorure d'allyle en dichloropropanols, les procédés existants disposent généralement d'un dispositif destiné à récupérer et à purifier le 1,2,3-trichloropropane en vue de sa valorisation ultérieure. Le plus souvent, la purification du 1,2,3-trichloropropane est réalisée par distillation. Le recyclage d'au moins 40 une partie d'un flux renfermant du 1,2,3-trichloropropane issu d'une telle distillation en vue de l'utiliser comme solvant d'extraction des impuretés organiques chlorées présentes dans la solution aqueuse brute de dichloropropanols ne nécessite dès lors aucun investissement supplémentaire et pratiquement aucune augmentation de la consommation énergétique. Le procédé selon l'invention présente en outre l'avantage de réaliser en une seule étape, consistant en une distillation fractionnée, la purification du 1,2,3-trichloropropane sous-produit, la régénération du solvant d'extraction à recycler et la concentration, en vue de leur 45 destruction, des impuretés chloroaliphatisques extraites de la solution aqueuse brute de dichloropropanols.

Dans un mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention, l'épichlorhydrine est préparée selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) hypochloration du chlorure d'allyle pour former une solution aqueuse brute de dichloropropanols qui 50 contient en outre de faibles quantités d'impuretés organiques chlorées, notamment du 1,2,3-trichloropropane et des impuretés chloroaliphatisques.
- b) extraction de cette solution aqueuse brute de dichloropropanols avec un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane, en quantité suffisante pour obtenir une phase organique qui 55 comprend principalement du 1,2,3-trichloropropane enrichi en impuretés chloroaliphatisques et une phase aqueuse contenant la majeure partie des dichloropropanols, fortement appauvrie en impuretés chloroaliphatisques.
- c) déshydrochloration des dichloropropanols en épichlorhydrine par introduction d'un composé basique dans la phase aqueuse obtenue à l'étape b), entraînement à la vapeur de l'épichlorhydrine formée pour

obtenir de l'épichlorhydrine brute et rejet des effluents aqueux.

d) séparation, par distillation fractionnée, de l'épichlorhydrine brute formée en c) en une fraction légère, en une fraction intermédiaire constituée d'épichlorhydrine purifiée et en une fraction lourde résiduelle et recyclage de la fraction lourde résiduelle de cette distillation à l'étape b) d'extraction où elle constitue au moins partiellement le solvant organique d'extraction recyclé riche en 1,2,3-trichloropropane.

5 e) lavage avec de l'eau, de la phase organique obtenue à l'étape b), pour obtenir, après séparation des phases, une eau de lavage contenant la majeure fraction des dichloropropanols présents dans ladite phase organique et un extrait organique lavé, contenant nettement moins de dichloropropanols qu'à l'alimentation, l'eau de lavage chargée en dichloropropanols étant recyclée à au moins une des étapes a) 10 d'hypochloration, b) d'extraction ou c) de déshydrochloration.

f) séparation, par distillation fractionnée, dudit extrait organique lavé de l'étape e), en une coupe de tête envoyée à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine brute, en une coupe moyenne constituée de 1,2,3-trichloropropane purifié et en une coupe de queue, constituée essentiellement par les 15 impuretés chloroaliphatiques.

15 Ce mode de mise en oeuvre préféré du procédé permet d'évacuer du procédé les produits plus légers que l'épichlorhydrine éventuellement présents dans l'extrait organique lavé, sans devoir recourir à une purge supplémentaire. En outre, le 1,2,3-trichloropropane contenu dans la coupe de tête obtenue à l'étape f) par séparation par distillation de l'extrait organique lavé et envoyée à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine brute constitue, avec les dichloropropanols non convertis et avec le 1,2,3- 20 trichloropropane dissous dans la phase aqueuse à l'étape b) d'extraction, la quasi totalité de la fraction lourde résiduelle de la séparation par distillation de l'épichlorhydrine brute effectuée à l'étape d), laquelle fraction lourde résiduelle est recyclée à l'étape b) d'extraction, où elle constitue, dans ce mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3- 25 trichloropropane, mis en contact avec la solution aqueuse brute de dichloropropanols. Un tel agencement permet une récupération optimale de tous les produits et réactifs intervenant dans le procédé de 30 préparation de l'épichlorhydrine. En outre, par rapport aux procédés connus cités ci-avant, ce mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention présente l'avantage supplémentaire de ne pas comporter d'étape de reconversion de l'épichlorhydrine en dichloropropanols.

Dans une variante de ce mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention, une partie du

30 1,2,3-trichloropropane purifié, correspondant à la coupe moyenne obtenue à l'étape f) de séparation par distillation de l'extrait organique lavé, peut être ajoutée à la fraction lourde résiduelle obtenue à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine brute, le mélange obtenu étant recyclé à l'étape b) d'extraction, en tant que solvant organique d'extraction recyclé.

De manière particulièrement préférée, la séparation par distillation de l'extrait organique lavé de l'étape

35 e), effectuée à l'étape f), est menée de manière telle que la coupe de tête envoyée à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine contienne de 50 à 98 % de 1,2,3-trichloropropane, le solde étant constitué par des composés plus légers que le 1,2,3-trichloropropane. Les composés plus légers que le 1,2,3-trichloropropane, c'est-à-dire ceux dont le point d'ébullition à pression normale est inférieur à 156 °C, comprennent principalement certains produits tels que des impuretés présentes dans le chlorure 40 d'allyle et le chlorure d'allyle qui n'aurait pas réagi lors de l'hypochloration.

Ce mode de mise en oeuvre particulièrement préféré du procédé selon l'invention est décrit ci-après de manière détaillée en faisant référence à la figure 1, représentant schématiquement l'agencement préféré des différentes étapes.

Le chlorure d'allyle, le chlore et l'eau introduits respectivement par les conduits 1, 2 et 3 réagissent

45 dans la zone réactionnelle 4, pour former, par hypochloration du chlorure d'allyle, des dichloropropanols ainsi que de petites quantités de nombreuses impuretés organiques chlorées. La zone réactionnelle 4 est constituée d'un ou de plusieurs réacteurs consécutifs ou disposés en parallèle, tels que des réacteurs agités, des réacteurs à recirculation, des réacteurs venturi ou tout autre type de réacteur permettant une dispersion rapide et efficace des réactifs. La réaction d'hypochloration se déroule généralement à une 50 température de 20 à 70 °C.

Par le conduit 5, la solution aqueuse brute de dichloropropanols, contenant généralement de 2 à 12 % en poids de dichloropropanols et les impuretés organiques chlorées, est amenée à une zone d'extraction 6 où elle est mise en contact intime avec un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3- 55 trichloropropane, introduit par le conduit 16. La mise en contact de la solution aqueuse brute de dichloropropanols et du solvant d'extraction est réalisée en une ou plusieurs étapes, au moyen de n'importe quel dispositif conventionnel d'extraction liquide-liquide, par exemple par mise en contact intime au moyen d'un réacteur agité, d'un extracteur à disques rotatifs, d'un extracteur à centrifugation ou d'une colonne à plateaux perforés, fonctionnant soit à contre-courant, soit à co-courant. L'extraction peut être menée en

continu ou en discontinu. De préférence, elle est menée en continu. Dans ce cas, le rapport entre le débit du solvant d'extraction riche en 1,2,3-trichloropropane, introduit en 16 et le débit de la solution aqueuse brute de dichloropropanols, introduite par le conduit 5, nécessaire pour effectuer une extraction satisfaisante des impuretés chloroaliphatisques, et plus particulièrement des éthers et alcools chloroaliphatisques, est bien sûr fonction de différents paramètres, notamment du dispositif d'extraction liquide-liquide mis en oeuvre et de la teneur en 1,2,3-trichloropropane dans le solvant d'extraction. D'une manière générale, on peut toutefois affirmer que de bons résultats peuvent être obtenus lorsque ce rapport est supérieur à environ 0,001. De manière préférée, ce rapport est supérieur à environ 0,002. De manière particulièrement préférée, il est supérieur à environ 0,005. Généralement, ce rapport est inférieur à environ 0,1. De manière préférée, il est inférieur à environ 0,05. De manière particulièrement préférée, il est inférieur à environ 0,03.

Selon le dispositif d'extraction mis en oeuvre, il est éventuellement nécessaire de séparer le mélange contenant une phase aqueuse et une phase organique en ces deux phases respectives. Cette séparation peut être réalisée simplement par décantation, mais on peut aussi mettre en oeuvre tout autre dispositif classique de séparation de phases, tel qu'une centrifugation ou une séparation par hydrocyclone. La phase organique comprend principalement du 1,2,3-trichloropropane enrichi en impuretés chloroaliphatisques, mais contient aussi une quantité non négligeable de dichloropropanols. Sa composition correspond le plus souvent à la composition d'équilibre, déterminée par les coefficients de partage des différents composés entre l'eau et le 1,2,3-trichloropropane. La phase aqueuse contient la majeure partie des dichloropropanols. Elle est généralement saturée en 1,2,3-trichloropropane. Elle constitue, dans le procédé selon l'invention, la solution aqueuse épurée de dichloropropanols. La phase aqueuse obtenue dans la zone d'extraction 6 est particulièrement bien épurée en impuretés chloroaliphatisques. Elle présente une teneur résiduelle en ces impuretés extrêmement faible, impossible à atteindre uniquement par les procédés connus cités ci-dessus.

La phase aqueuse, épurée en impuretés chloroaliphatisques, quitte la zone d'extraction 6 par le conduit 7 et est ensuite traitée par une solution aqueuse alcaline introduite par le conduit 9, neutralisant l'acide chlorhydrique formé lors de l'hypochloration et provoquant, par déshydrochloration, la conversion des dichloropropanols en épichlorhydrine. Comme solution aqueuse alcaline, on peut utiliser, notamment, une solution d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de calcium ou encore de carbonate de sodium.

La solution obtenue est alors immédiatement transférée dans une colonne d'entraînement à la vapeur 8, alimentée à sa base par un flux de vapeur 10. L'épichlorhydrine, ainsi que le 1,2,3-trichloropropane solubilisé dans la phase aqueuse à l'étape d'extraction 6, les impuretés chloroaliphatisques résiduelles, non extraites de la phase aqueuse dans la zone d'extraction 6 et certains composés relativement volatils, générés notamment lors de la déshydrochloration des dichloropropanols, sont entraînés par la vapeur en tête de la colonne d'entraînement à la vapeur 8. Après condensation des produits entraînés, ceux-ci décantent en deux phases (non représenté à la figure 1) : une fraction aqueuse moins dense, renfermant une partie des dichloropropanols non transformés et un peu d'épichlorhydrine, laquelle fraction aqueuse est renvoyée comme reflux à la colonne d'entraînement à la vapeur et une fraction organique constituant l'épichlorhydrine brute envoyée par le conduit 11 vers la zone de distillation de l'épichlorhydrine 13. Cette épichlorhydrine brute contient principalement, outre de l'épichlorhydrine, un peu d'eau, des dichloropropanols non transformés, le 1,2,3-trichloropropane dissous dans la phase aqueuse dans la zone d'extraction 6 et les impuretés chloroaliphatisques résiduelles, non extraites de la phase aqueuse dans la zone d'extraction 6.

En pied de la colonne 8, via le conduit 12, sont évacués les effluents aqueux, contenant notamment les sels minéraux générés par l'hydrolyse. Dans ces effluents, la charge en impuretés chloroaliphatisques générées à l'étape d'hypochloration du chlorure d'allyle est particulièrement faible, ce qui rend leur épuration plus facile.

La zone de distillation 13, constituée d'une ou, de préférence, de plusieurs colonnes de distillation permet d'éliminer de l'épichlorhydrine brute acheminée par le conduit 11, d'une part, une fraction légère comprenant l'eau et les composés relativement volatils, lesquels sont évacués par le conduit 14 vers une unité de traitement où ils sont généralement détruits, par exemple par combustion et, d'autre part, une fraction lourde résiduelle constituée principalement de 1,2,3-trichloropropane, de dichloropropanols non convertis et des impuretés chloroaliphatisques non extraites de la phase aqueuse dans la zone d'extraction 6. Recyclée à la zone 6 d'extraction via le conduit 16, cette fraction lourde constitue, dans ce mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane. Le recyclage de cette fraction lourde permet, en outre, de récupérer les dichloropropanols éventuellement non hydrolysés lors de l'étape de déshydrochloration et entraînés dans l'épichlorhydrine brute. En règle générale, cette fraction lourde peut comprendre, outre du 1,2,3-trichloropropane, de 0,5 à 60 % en poids de dichloropropanols et de 0,1 à 5 % d'impuretés chloroaliphatisques. De préférence, elle comprend de 1 à 40 % de dichloropropanols et de 0,5 à 3 % d'impuretés chloroaliphatisques.

L'épichlorhydrine purifiée, quant à elle, quitte le procédé par le conduit 15.

La phase organique obtenue dans la zone d'extraction 6 contient principalement du 1,2,3-trichloropropane, d'une part provenant du solvant organique d'extraction recyclé introduit à l'étape d'extraction 6 par le conduit 16 et d'autre part, formé lors de l'hypochloration du chlorure d'allyle dans la zone réactionnelle 4 et 5 les impuretés chloroaliphatiques, dont les éthers et alcools chloroaliphatiques, également formées lors de l'hypochloration du chlorure d'allyle. La phase organique contient cependant également des quantités non négligeables de dichloropropanols extraits de la solution aqueuse brute de dichloropropanols par le solvant organique d'extraction lors de l'étape d'extraction 6, ainsi que de petites quantités de produits tels que les impuretés du chlorure d'allyle et, éventuellement, le chlorure d'allyle non converti dans la zone réactionnelle 10 4.

Pour récupérer les dichloropropanols présents dans la phase organique obtenue dans la zone d'extraction 6, cette phase organique est transférée via le conduit 17 dans une zone de lavage 18 où elle est lavée à l'eau. Dans cette zone 18, le lavage est réalisé en une ou plusieurs étapes dans tout dispositif classique d'extraction liquide-liquide, par mise en contact intime de la phase organique amenée par le conduit 17 15 avec de l'eau, laquelle est introduite dans la zone 18 via le conduit 19. La quantité d'eau nécessaire pour effectuer ce lavage dépend de l'efficacité du dispositif utilisé. Ce lavage peut être mené en continu ou en discontinu. De préférence, il est réalisé en continu. Dans ce cas, le rapport volumique entre le flux d'eau de lavage et le flux d'extrait organique est généralement compris entre 5:1 et 20:1. Après lavage et séparation des phases, l'eau de lavage est généralement saturée en 1,2,3-trichloropropane et elle peut renfermer de 1 20 à 10 % en poids de dichloropropanols. Elle est envoyée, via le conduit 21, la vanne 22 et le conduit 23 à la zone de réaction 4, où elle peut remplacer une partie de l'eau introduite par le conduit 3. Si la teneur en dichloropropanols de cette eau de lavage est suffisamment élevée, elle est, de préférence, envoyée directement à la zone d'extraction 6 via le conduit 21, la vanne 24 et le conduit 25.

A la sortie de la zone 18, l'extrait organique lavé ne contient pratiquement plus de dichloropropanols. Il 25 comprend principalement du 1,2,3-trichloropropane et généralement de 3 à 25 % d'impuretés chloroaliphatiques. Cet extract organique lavé est transféré par le conduit 20 dans la zone de distillation 26. Dans cette zone, comprenant une ou plusieurs étapes de distillation fractionnée, l'extrait organique lavé est séparé en une coupe de tête contenant les composés plus légers que le 1,2,3-trichloropropane et du 1,2,3-trichloropropane, laquelle coupe de tête est acheminée, via les conduits 27 et 11, à la zone de distillation 30 de l'épichlorhydrine 13, en une coupe moyenne constituée par du 1,2,3-trichloropropane de pureté de l'ordre de 99 %, laquelle coupe moyenne quitte le procédé par le conduit 28, et en une coupe de queue constituée essentiellement par les impuretés chloroaliphatiques, laquelle coupe de queue est évacuée par le conduit 29. Obtenues de cette manière sous forme concentrée, les impuretés chloroaliphatiques peuvent être éliminées de manière économique par différentes techniques connues, par exemple par combustion.

Dans le mode de mise en oeuvre particulièrement préféré du procédé selon l'invention illustré à la 35 figure 1, la distillation réalisée en 26 est menée de manière telle que la coupe de tête récupérée par le conduit 27, contient au moins environ 50 % de 1,2,3-trichloropropane. De manière tout particulièrement préférée, sa teneur en 1,2,3-trichloropropane est supérieure à environ 70 %. De très bons résultats ont été obtenus avec une teneur en 1,2,3-trichloropropane dans cette coupe de tête de l'ordre de 80 à 98 %. Outre 40 du 1,2,3-trichloropropane, cette coupe de tête comprend principalement les composés plus légers que le 1,2,3-trichloropropane, principalement certains produits tels que les impuretés présentes dans le chlorure d'allyle et le chlorure d'allyle qui n'aurait pas réagi lors de l'hypochloration.

L'invention concerne aussi un procédé d'extraction des impuretés chloroaliphatiques d'une solution aqueuse brute de dichloropropanols obtenue par hypochloration du chlorure d'allyle caractérisé en ce que 45 l'extraction est réalisée au moyen d'un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane.

L'invention concerne encore la solution aqueuse de dichloropropanols fortement épurée en impuretés chloroaliphatiques, obtenue par le procédé de l'invention.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un solvant d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane 50 comme agent d'extraction d'impuretés chloroaliphatiques contenues dans une solution brute de dichloropropanols.

L'exemple suivant illustre l'efficacité de l'épuration de la solution aqueuse brute de dichloropropanols selon le procédé de l'invention par comparaison avec un procédé connu.

#### 55 Exemple

Une solution aqueuse brute de dichloropropanols, obtenue par hypochloration de chlorure d'allyle, est tout d'abord décantée pour en éliminer la fraction des impuretés organiques chlorées facilement séparable.

EP 0 561 441 A1

Le tableau reprend la concentration en différentes impuretés chloroaliphatiques présentes dans la phase aqueuse après décantation, identifiées par leur formule brute, les différents isomères étant distingués par leur temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse.

Un litre de cette phase aqueuse décantée est extrait à 50 °C par 25 ml de 1,2,3-trichloropropane (selon l'invention), et un autre litre par 25 ml de tétrachlorométhane à titre de comparaison.

Le tableau donne, pour chaque solvant d'extraction mis en oeuvre, le coefficient de partage calculé entre la phase organique et la phase aqueuse, c'est-à-dire le rapport entre la concentration de chaque impureté dans la phase organique et sa concentration dans la phase aqueuse, après extraction.

Lorsque, après extraction, la concentration en une impureté dans la phase aqueuse est inférieure à la limite de détection analytique, une valeur minimale de coefficient de partage est indiquée, correspondant au rapport entre la concentration de cette impureté dans le solvant organique et sa limite de détection dans la phase aqueuse. Dans ce cas, la valeur est précédée du signe >.

15

**TABLEAU**

20

25

30

35

40

Constituant (Formule brute)	Temps de Rétention CPV (minutes)	Teneur initial (mg/L)	Coefficients de partage	
			Extraction par trichloropropane	Extraction par CCl <sub>4</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	26,53	0,9	70	30
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	26,63	0,6	110	30
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	26,69	0,4	140	35
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	26,81	1,3	95	30
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	27,80	20,0	> 350	25
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OCl <sub>3</sub>	28,18	4,6	18	10
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OCl <sub>4</sub>	28,48	1,8	> 880	35
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OCl <sub>4</sub>	28,58	6,8	5350	550
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OCl <sub>4</sub>	28,86	29,4		

On observe que par rapport à une extraction par du tétrachlorométhane, l'extraction par du 1,2,3-trichloropropane permet de réduire la teneur en impuretés chloroaliphatiques d'un facteur 2 à 25.

**Revendications**

1. Procédé de production d'épichlorhydrine au départ de chlorure d'allyle, comportant une étape d'hypochloration du chlorure d'allyle pour former une solution aqueuse brute de dichloropropanols, une étape d'épuration de la solution aqueuse brute de dichloropropanols en impuretés organiques chlorées pour former une solution aqueuse épurée de dichloropropanols, et une étape d'hydrolyse des dichloropropanols, caractérisé en ce que l'épuration de la solution aqueuse brute de dichloropropanols est réalisée par extraction au moyen d'un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique d'extraction recyclé comprend au moins environ 50 % en poids de 1,2,3-trichloropropane.

3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 ou 2, comprenant les étapes suivantes :
  - a) hypochloration du chlorure d'allyle pour former une solution aqueuse brute de dichloropropanols qui contient en outre de faibles quantités d'impuretés organiques chlorées, notamment du 1,2,3-trichloropropane et des impuretés chloroaliphatisques.
  - 5 b) extraction de cette solution aqueuse brute de dichloropropanols avec un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane, en quantité suffisante pour obtenir une phase organique qui comprend principalement le 1,2,3-trichloropropane enrichi en impuretés chloroaliphatisques et une phase aqueuse contenant la majeure partie des dichloropropanols, fortement appauvrie en impuretés chloroaliphatisques.
  - 10 c) déshydrochloration des dichloropropanols en épichlorhydrine par introduction d'un composé basique dans la phase aqueuse obtenue à l'étape b), entraînement à la vapeur de l'épichlorhydrine formée pour obtenir de l'épichlorhydrine brute et rejet des effluents aqueux.
  - d) séparation, par distillation fractionnée, de l'épichlorhydrine brute formée en c) en une fraction légère, en une fraction intermédiaire constituée d'épichlorhydrine purifiée et en une fraction lourde résiduelle et recyclage de la fraction lourde résiduelle de cette distillation à l'étape b) d'extraction où elle constitue au moins partiellement le solvant organique d'extraction recyclé riche en 1,2,3-trichloropropane.
  - 15 e) lavage avec de l'eau, de la phase organique obtenue à l'étape b), pour obtenir, après séparation des phases, une eau de lavage contenant la majeure fraction des dichloropropanols présents dans ladite phase organique et un extrait organique lavé, contenant nettement moins de dichloropropanols qu'à l'alimentation, l'eau de lavage chargée en dichloropropanols étant recyclée à au moins une des étapes a) d'hypochloration, b) d'extraction ou c) de déshydrochloration.
  - f) séparation, par distillation fractionnée, dudit extrait organique lavé de l'étape e), en une coupe de tête envoyée à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine brute, en une coupe moyenne constituée de 1,2,3-trichloropropane purifié et en une coupe de queue, constituée essentiellement par les impuretés chloroaliphatisques.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel une partie du 1,2,3-trichloropropane purifié, correspondant à la coupe moyenne obtenue à l'étape f) de séparation par distillation de l'extrait organique lavé, est ajoutée à la fraction lourde résiduelle obtenue à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine brute, le mélange obtenu étant recyclé à l'étape b) d'extraction.
- 25 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 dans lequel la séparation par distillation de l'extrait organique lavé, effectuée à l'étape f), est menée de manière telle que la coupe de tête envoyée à l'étape d) de séparation par distillation de l'épichlorhydrine contienne de 50 à 98 % de 1,2,3-trichloropropane.
- 30 6. Procédé selon une quelconque des revendications 3 à 5 dans lequel l'étape b) d'extraction est menée en continu avec un rapport entre le débit de la solution d'extraction riche en 1,2,3-trichloropropane et le débit de la solution aqueuse brute de dichloropropanols supérieur à environ 0,001 et inférieur à environ 0,1.
- 35 7. Procédé d'extraction des impuretés chloroaliphatisques d'une solution aqueuse brute de dichloropropanols obtenue par hypochloration du chlorure d'allyle caractérisé en ce que l'extraction est réalisée au moyen d'un solvant organique d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane.
- 40 8. Solution aqueuse de dichloropropanols fortement épurée en impuretés chloroaliphatisques obtenue par le procédé de la revendication 7.
- 45 9. Utilisation d'un solvant d'extraction recyclé, riche en 1,2,3-trichloropropane comme agent d'extraction d'impuretés chloroaliphatisques contenues dans une solution brute de dichloropropanols.

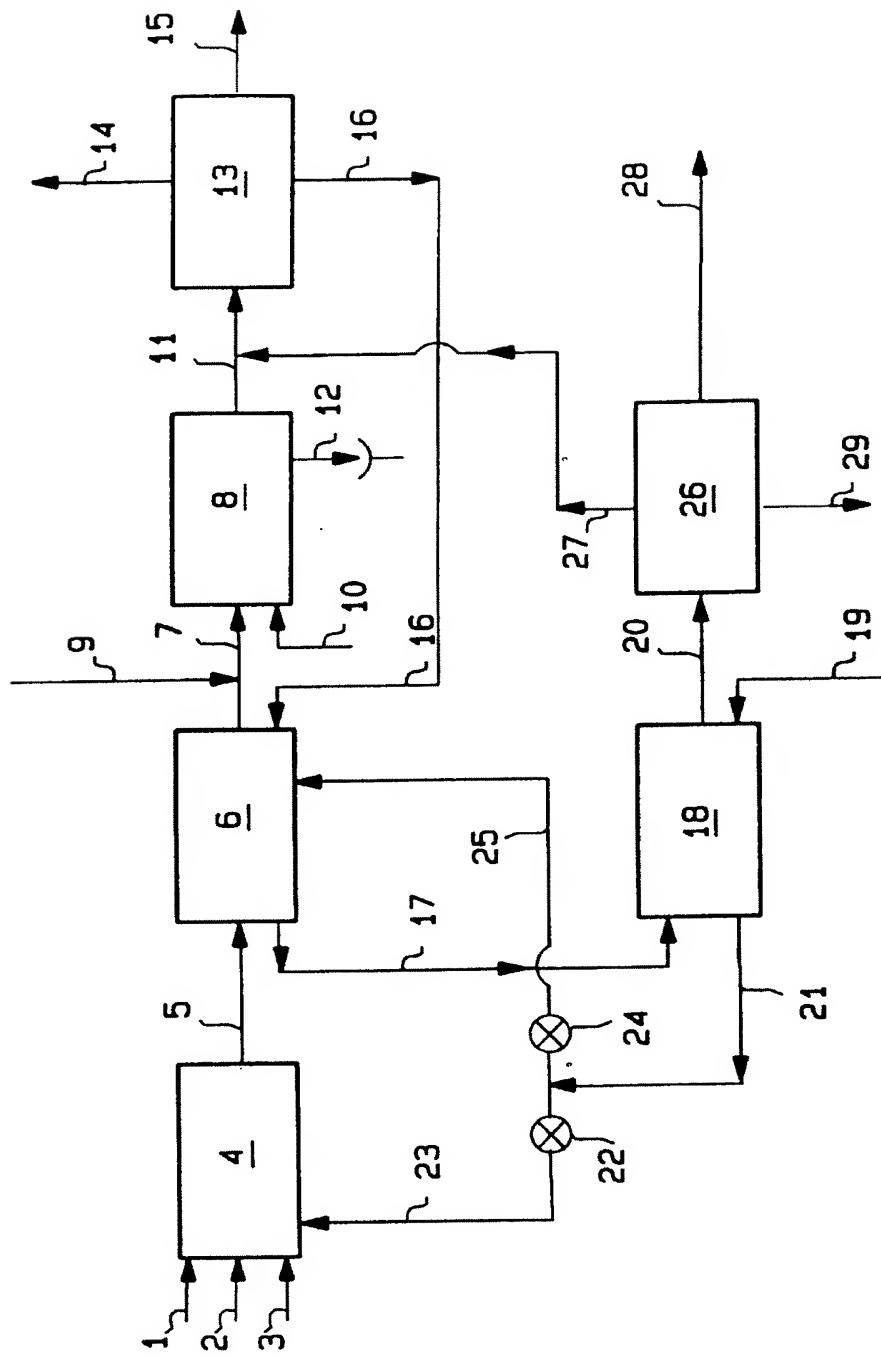


FIG. 1



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 93 20 0566  
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D, X	EP-A-0 359 331 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 21 Mars 1990 * le document en entier * * colonne 3, ligne 32 - ligne 54 * ---	1-9	C07C29/76 C07C29/86 C07C31/36 C07D301/02 C07D301/24 C07D301/26 C07D301/32
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 8, 24 Août 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 61007, V. SAULI, SCHEJBAL I. 'Epichlorohydrin manufacture' page 109 ; * abrégé * & CS-A-239 263 (SAULI, SCHEJBAL) 16 Février 1987 ---	1-9	DOMAINE TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 22, 25 Novembre 1968, Columbus, Ohio, US; abstract no. 90301, URBANCOVA, L. 'Liquid-liquid equilibrium in systems 1,3-dichloro-2-propanol-1,2,3-trichloropropane-water.' page 8461 ; * abrégé * & ROPAH UHLIE vol. 10, no. 1, 1968, pages 18 - 24 ---	1-9	C07C C07D
A	DATABASE WPI Week 7541, 1975 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-68268W & JP-B-50 028 408 (OSAKA) 16 Septembre 1975 * abrégé * ---	1-9 -/-	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 04 JUIN 1993	Examinateur Bernd Kissler	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 93 20 0566  
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)					
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée						
X	<p>DATABASE WPI Week 8137, 1981 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-67350D &amp; SU-A-789 479 (SHAROV V G) 24 Décembre 1980 * abrégé *</p> <p>-----</p>	1-9						
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)					
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications								
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>	Date d'achèvement de la recherche <b>04 JUIN 1993</b>	Examinateur <b>Bernd Kissler</b>						
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>								
X : particulièrement pertinent à lui seul	I : théorie ou principe à la base de l'invention							
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date							
A : arrrière-plan technologique	D : cité dans la demande							
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons							
P : document intercalaire	.....							
<b>EPO FORM 1500/82 (POC2)</b>								
<b>.....</b> E : membre de la même famille, document correspondant								